

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-154251
(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.Cl. C08G 75/04
G02F 1/1339

(21)Application number : 11-129983 (71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 11.05.1999 (72)Inventor : HORI SHINICHI
KOYA MASAMI
OCHIAI FUJIKO

(30)Priority
Priority number : 10261698 Priority date : 16.09.1998 Priority country : JP

(54) PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION, SEALING AGENT FOR LIQUID CRYSTAL POUR PORT, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition which can give a cured product which does not soften even at a high temperature and a high humidity and has high adhesive force and a low moisture permeability by mixing an ester-bond-free polythiol compound with a polyene compound having at least two C-C double bonds and a photopolymerization initiator.

SOLUTION: The polythiol compound used is a polyene/polythiol adduct, for example, desirably, an adduct of a cyclic sulfide or a 1,4-dithian-ring- containing polythiol compound with triallyl isocyanurate or triallyl cyanurate. The polyene compound used is desirably triallyl cyanurate or triallyl isocyanurate. The mixing ratio of the polythiol compound to the polyene compound is desirably 5:1 to 1:5 in terms of a molar ratio of the thiol groups to the double bonds. The amount of the photopolymerization initiator used is desirably 0.0001-10 pts.wt. per 100 pts.wt. in total, polythiol compound and polyene compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The photo-setting resin constituent characterized by consisting of the Pori thiol compounds which do not include an ester bond, a polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule, and a photopolymerization initiator.

[Claim 2] The Pori thiol compounds which do not include an ester bond are photo-setting resin constituents according to claim 1 characterized by being polyene addition Pori thiol compounds.

[Claim 3] Polyene addition Pori thiol compounds are photo-setting resin constituents according to claim 2 characterized by being a compound with an annular sulfide compound, triallyl isocyanurate, or a triaryl SHIANU rate.

[Claim 4] The photo-setting resin constituent characterized by consisting of the mercaptomethyl radical content Pori thiol compounds which have a with a carbon numbers of two or more mercapto alkyl group as a substituent, a polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule, and a photopolymerization initiator excluding an ester bond.

[Claim 5] The Pori thiol compounds are photo-setting resin constituents given in any 1 term of claims 1-4 characterized by being an annular sulfide compound.

[Claim 6] The Pori thiol compounds are 1 which has two or more thiol groups in 1 molecule, and a photo-setting resin constituent according to claim 5 characterized by being 4-dithiane ring content Pori thiol compounds.

[Claim 7] Liquid crystal inlet encapsulant characterized by becoming any 1 term of claims 1-6 from the photo-setting resin constituent of a publication.

[Claim 8] The liquid crystal display cel to which the liquid crystal inlet of a cel where liquid crystal was poured in is characterized by coming to be closed with liquid crystal inlet encapsulant according to claim 7.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the liquid crystal display cel for which the liquid crystal inlet encapsulant which consists of a photo-setting resin constituent and this photo-setting resin constituent, and this liquid crystal inlet encapsulant were used.

[0002]

[Description of the Prior Art] A liquid crystal display cel sets two transparence substrates with an electrode, makes predetermined spacing counter, seals that perimeter with a suitable seal object, forms a cel, pours in liquid crystal into a cel from the liquid crystal inlet established in that part, and is manufactured by closing this liquid crystal inlet using liquid crystal inlet encapsulant.

[0003] Conventionally, as liquid crystal inlet encapsulant, the acrylic resin liquid of 1 liquid type, or a 2 liquid type hardenability epoxy resin liquid and a photo-curing mold has been used widely. However, it was what 1 liquid type hardenability epoxy resin liquid is inferior to productivity in order to require hot and prolonged heating, and 2 liquid type hardenability epoxy resin liquid must require time and effort for mixing base resin and a curing agent, must moreover use it in after [mixing] fixed time amount, and is inferior to especially workability. Moreover, although the acrylic resin liquid of a photo-curing mold was excellent in workability or productivity, the interaction with liquid crystal was strong, liquid crystal was polluted, the irregular color was produced and surface hardenability was what adhesiveness remains in a hardening front face bad, and is easy to adhere dust and dirt.

[0004] In order to solve such a trouble, the liquid crystal inlet encapsulant which the photo-setting resin constituent which contains the poly thiol as liquid crystal inlet encapsulant is proposed, for example, becomes JP,6-148656,A and JP,6-306172,A from the Pori thiol compounds, a polyene compound, and a photopolymerization initiator is indicated. However, the moisture vapor transmission of resin with weak adhesive strength in which the amount of esteratic site decomposes into under high-humidity/temperature, and resin also softens these things was large, and there was a trouble [that liquid crystal may be polluted depending on the class of liquid crystal] make moisture trespass upon the interior, made a liquid crystal inlet generate a void, and it was not enough satisfactory.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of the above, it does not soften under high-humidity/temperature, but adhesive strength is strong, moisture vapor transmission is small, and this invention aims at offering further the photo-setting resin constituent which does not have generating of the void in a liquid crystal inlet, and does not have the contamination to liquid crystal when it uses as liquid crystal inlet encapsulant, the liquid crystal inlet encapsulant using this, and a liquid crystal display cel.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention is a photo-setting resin constituent characterized by consisting of the Pori thiol compounds which do not include an ester bond, a polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule, and a photopolymerization initiator. Below, this invention is explained in full detail.

[0007] The photo-setting resin constituent of this invention consists of the Pori thiol compounds which do not include an ester bond, a polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule, and a photopolymerization initiator.

[0008] As Pori thiol compounds which do not include the above-mentioned ester bond For example, ethane dithiol, propane dithiol, hexamethylene dithiol, Aromatic series poly thiols, such as aliphatic series poly thiol; xylene dithiols, such as deca methylene dithiol, tolylene -2, and 4-dithiol; Diethylene glycol JIMERU captan, Torigu recall JIMERU captan, tetra-glycol JIMERU captan, Annular sulfide compounds, such as thiodiglycol JIMERU captan, CHIOTORI glycol JIMERU captan, thio tetra-GURIKORUJI mercaptan, 1, and 4-dithiane ring content Pori thiol compounds, etc. are mentioned.

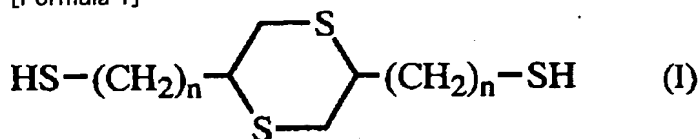
[0009] Moreover, the thiol group of the Pori thiol compounds which do not include the above-mentioned ester bond is mentioned as Pori thiol compounds with which the polyene addition Pori thiol compounds combined with the double bond part of the polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule do not include the above-mentioned ester bond. When the Pori thiol compounds react with other compounds, you may stop namely, having a thiol group in this description with the Pori thiol compounds which do not include the above-mentioned ester bond. As a polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in the above-mentioned 1 molecule, the same thing as the polyene compound which has two or more carbon-carbon double

bonds etc. is mentioned into 1 molecule mentioned later.

[0010] In the above-mentioned annular sulfide compound, 1 and 4-dithiane ring content Pori thiol compounds are more desirable. As the above 1 and 4-dithiane ring content Pori thiol compounds, it is the following general formula, for example (I);

[0011]

[Formula 1]



[0012] (— n expresses the integer of 1–5 among a formula.) — the compound expressed is mentioned. As an example of the Pori thiol compounds expressed with the above-mentioned general formula (I), 2, 5-dimercaptomethyl -1, 4-dithiane, 2, 5-dimercapto ethyl -1, 4-dithiane, 2, the 5-dimercapto propyl -1, 4-dithiane, 2, 5-dimercapto butyl -1, 4-dithiane, etc. are mentioned, for example.

[0013] As the above-mentioned polyene addition Pori thiol compounds, annular sulfide compound or 1, and 4-dithiane ring content Pori thiol compounds and a compound with triallyl isocyanurate or a triaryl SHIANU rate are desirable, for example. By using such polyene addition Pori thiol compounds, liquid crystal contamination can be lessened more.

[0014] Especially if the polyene compound used in this invention is a polyfunctional thing which has two or more carbon-carbon double bonds, it will not be limited, for example, the ester of an allyl alcohol derivative, an acrylic acid (meta), and polyhydric alcohol, urethane acrylate, a divinylbenzene, etc. are mentioned.

[0015] It is not limited especially as the above-mentioned allyl alcohol derivative, for example, a triaryl SHIANU rate, triallyl isocyanurate, diallyl maleate, a diaryl horse mackerel peat, diallyl phthalate, triallyl trimellitate, tetra-allyl compound pyromellitate, glycerol diaryl ether, trimethylol propane diaryl ether, pentaerythritol, diaryl ether, etc. are mentioned.

[0016] It is not limited especially as polyhydric alcohol used for the ester of the above-mentioned (meta) acrylic acid and polyhydric alcohol, for example, ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, a glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol, a sorbitol, etc. are mentioned. In the above-mentioned polyene compound, a triaryl SHIANU rate and triallyl isocyanurate are desirable.

[0017] In the photo-setting resin constituent of this invention, although especially the compounding ratio of the above-mentioned Pori thiol compounds and the polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in the above-mentioned 1 molecule is not limited, it is desirable to blend so that the mole ratio of the thiol group of the Pori thiol compounds and the carbon-carbon double bond of the polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule may be set to 5:1–1:5. More desirable mole ratios are the 1:1 neighborhoods.

[0018] It is not limited especially as a polymerization initiator used in this invention. For example, a benzophenone, p-amino benzophenone, p, and p'-dimethylamino benzophenone, Benzophenone system photopolymerization initiators, such as orthochromatic methyl o-benzoylbenzoate and 4-benzoyl-4'-methyl diphenyl sulfide, An acetophenone, a benzaldehyde, benzyl dimethyl ketal, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, Acetophenone system photopolymerization initiators, such as the 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino propane -1 and oligo [2-hydroxy-2-methyl-1-[4-(1-methylvinyl) phenyl] propanone], Benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, the benzoin propyl ether, Benzoin ether system photopolymerization initiators, such as benzoin isobutyl ether, Diazo compounds, such as azo system compounds, such as 2 and 2'-azobisisobutyronitril, and diazoaminobenzene, 4 and 4'-diazido stilbene-p-phenylene bis-azide, an isopropyl thioxan ton, a diethyl thioxan ton, acyl phosphine oxide, benzyl, a camphor quinone, anthraquinone, a Michler's ketone, etc. are mentioned.

[0019] In the photo-setting resin constituent of this invention, the loadings of the above-mentioned photopolymerization initiator have the desirable range of 0.0001 – 10 weight section to the total quantity 100 weight section of the Pori thiol compounds and the polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule, and its 0.05 – 5 weight section is more desirable. The above-mentioned invention is said to below as this invention 1.

[0020] This invention 2 is a photo-setting resin constituent characterized by consisting of the mercaptomethyl radical content Pori thiol compounds (henceforth mercaptomethyl radical content Pori thiol compounds) which have a with a carbon numbers of two or more mercapto alkyl group as a substituent, a polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule, and a photopolymerization initiator excluding an ester bond.

[0021] As the above-mentioned mercaptomethyl radical content Pori thiol compounds, 2, the 5-screw (dimercapto ethyl thiomethyl) -1, 4-dithiane, 2, the 5-screw (dimercapto propyl thiomethyl) -1, 4-dithiane, 2, the 5-screw (dimercapto butyl thiomethyl) -1, 4-dithiane, etc. are mentioned, for example.

[0022] Although especially the compounding ratio of the above-mentioned mercaptomethyl radical content Pori thiol compounds and the polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in the above-mentioned 1 molecule is not limited, it is desirable to blend so that the mole ratio of the thiol group of mercaptomethyl radical content Pori thiol compounds and the carbon-carbon double bond of the polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule may be set to 5:1–1:5. More desirable mole ratios are the 1:1 neighborhoods. By using the above-mentioned mercaptomethyl radical content Pori thiol compounds, liquid crystal

contamination can be lessened more.

[0023] The loadings of the above-mentioned photopolymerization initiator have the desirable range of 0.0001 - 10 weight section to the total quantity 100 weight section of mercaptomethyl radical content Pori thiol compounds and the polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule, and its 0.05 - 5 weight section is more desirable.

[0024] To the photo-setting resin constituent (only henceforth a photo-setting resin constituent) of above-mentioned this invention 1 and this invention 2 The Pori thiol compounds or mercaptomethyl radical content Pori thiol compounds which does not include an ester bond, In addition to the polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule, and a photopolymerization initiator Various kinds of compounding agents usually used, such as adhesive amelioration agents, such as an organic silicon compound, an anti-oxidant, polymerization inhibitor, a bulking agent, a coloring agent, a thixotropy agent, a hardening accelerator, a plasticizer, and a surfactant, may be blended if needed.

[0025] It does not soften under high-humidity/temperature, but since adhesive strength is strong and moisture permeability is small, the photo-setting resin constituent which consists of the above-mentioned combination is suitably used as liquid crystal inlet encapsulant. In order to use the above-mentioned photo-setting resin constituent as liquid crystal inlet encapsulant, first, set two transparence plates with transparent electrodes, such as an ITO thin film, through a suitable spacer, and spacing is made to counter, it leaves the inlet of liquid crystal, the seal of the perimeter is carried out with a suitable seal object, and a cel is formed.

[0026] It is not limited especially as the above-mentioned seal object, for example, an epoxy resin, polyimide resin, etc. are mentioned. Next, after pouring in liquid crystal into a cel from a liquid crystal inlet, liquid crystal inlet encapsulant closes a liquid crystal inlet, an activity beam of light is irradiated at this, and encapsulant is stiffened. A liquid crystal inlet can be closed by using the above approach.

[0027] It is not limited especially as the above-mentioned liquid crystal, what is used as liquid crystal can usually be used, for example, a nematic liquid crystal, cholesteric liquid crystal, SUMECHIKKU liquid crystal, etc. are mentioned.

[0028] As the above-mentioned activity beam of light, the ultraviolet rays which make the light source the mercury-vapor lamp of extra-high voltage, a high-pressure mercury-vapor lamp, a low-pressure mercury-vapor lamp, a metal halide lamp, etc. are mentioned, for example. The above-mentioned liquid crystal inlet encapsulant is also one of this inventions.

[0029] By the exposure of the above-mentioned activity beam of light, the liquid crystal inlet encapsulant using the photo-setting resin constituent of this invention can be hardened in a short time for several minutes from several seconds like the conventional polyene poly thiol system photo-setting resin constituent, and can close a liquid crystal inlet, and a liquid crystal display cel is produced through the above-mentioned process. The above-mentioned liquid crystal display cel is also one of this inventions.

[0030]

[Example] Although an example is hung up over below and this invention is explained to it in more detail, this invention is not limited only to these examples.

[0031] Mixed heating of the example 1 triallyl-isocyanurate 44 weight section, and 2, 5-dimercaptomethyl -1 and the 4-dithiane 56 weight section was carried out, and it thickened to 18000cps. Then, the benzoin-iso-propyl-ether 2.3 weight section was blended with this, and the photo-setting resin constituent was obtained. The physical properties of the obtained photo-setting resin constituent were evaluated, and the result was shown in a table 1.

[0032] The assessment approach (1) Degree of hardness (D)

The degree of hardness after leaving it in 85 degrees C and the ambient atmosphere of 85% of relative humidity was measured for every fixed time amount.

(2) Adhesive strength (kg/cm²)

First, 3000 mj/cm² after applying about 1mg of photo-setting resin constituents obtained by the 20x60x8mm glass plate and putting another glass plate on a cross joint Strong ultraviolet rays are irradiated and it stuck. This was applied to the flat-surface hauling trial (hauling rate: a part for 5mm/), and the bond strength was measured.

[0033] (3) Moisture vapor transmission (gr/m²)

After applying the obtained photo-setting resin constituent to a polyethylene terephthalate (PET) film, ultraviolet rays are irradiated, and were stiffened and the film with a thickness of 1mm was produced. The produced film is used and it is JIS. Z Moisture vapor transmission was measured according to the approach of 0208.

(4) Liquid crystal specific resistance (ohm-cm)

After heating liquid crystal 2gr (JC[by Chisso Corp.]-5004LA), and obtained photo-setting resin constituent 0.25gr at 100 degrees C for a sample tubing for 2 hours, the specific resistance of liquid crystal was measured with the pole superinsulation plan.

[0034] (5) Two 50x50mm glass plates which applied the electrical-potential-difference retention orientation film (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make AL-3046) were stuck, the cel was produced, and after putting in liquid crystal (JC[by Chisso Corp.]-5004LA) into this and closing an inlet with the obtained photo-setting resin constituent, electrical-potential-difference retention was measured for this cel on condition that the following. applied-voltage: — **5V frequency: — 60Hz, 2Hz frame frequency:16.7ms, 500ms pulse width:0.835ms, and 25ms (6) HIKE (void)

After closing the inlet of a liquid crystal cell actually with the obtained photo-setting resin constituent, the obturation section was inserted into the polarizing plate, and the generating condition of a void was observed under

the microscope. % showed the generating rate of a void.

[0035] After making it react until it carried out mixed heating of the example 2 triallyl-isocyanurate 10 weight section, 2, 5-dimercaptomethyl -1, and the 4-dithiane 100 weight section and the double bond was lost, the oligomer of the poly thiol was obtained by removing a superfluous thiol monomer by distillation. Furthermore, the oligomer 77 weight section of the poly thiol and the triallyl isocyanurate 23 weight section which were obtained, and the benzoin-iso-propyl-ether 2.3 weight section were blended, and the photo-setting resin constituent was obtained. The same approach as an example 1 estimated the physical properties of the obtained photo-setting resin constituent. The result was shown in a table 1.

[0036] Mixed heating of the example 3 triallyl-isocyanurate 33 weight section, and 2, the 5-screw (dimercapto ethyl thiomethyl) -1 and the 4-dithiane 67 weight section which are the mercapto ethyl group substitution product of 2, 5-dimercaptomethyl -1, and 4-dithiane was carried out, and it thickened to 18000cps. Then, the benzoin-iso-propyl-ether 2.3 weight section was blended with this, and the photo-setting resin constituent was obtained. The same approach as an example 1 estimated the physical properties of the obtained photo-setting resin constituent. The result was shown in a table 1.

[0037] It replaced with the example 12 of a comparison, 5-dimercaptomethyl -1, and 4-dithiane, and the photo-setting resin constituent was obtained like the example 1 except having used the trimethylol propane tris-beta-mercaptopropionate 70 weight section. The physical properties of the obtained photo-setting resin constituent were evaluated like the example 1, and the result was shown in a table 1.

[0038] Example of comparison 2 feed ingredient was refined, and the photo-setting resin constituent was further obtained like the example 1 of a comparison except having blended the urethane compound. The physical properties of the obtained photo-setting resin constituent were similarly estimated as the example 1 of a comparison, and the result was shown in a table 1.

[0039]

[A table 1]

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
硬度(D)	初期	83	78	40	37	80
	312時間後	77	79	42	0	51
	758時間後	78	81	40	—	25
	1000時間後	81	80	38	—	0
接着力	ガラス×ガラス (kg/cm ²)	98	94	78	26	76
透湿度	(gr/m ² , 24時間)	6.3	7.0	28	56	45
ヒケ(ホワイト)	(%)	0	0	15	100	20
液晶比抵抗 (×10 ¹⁰ Ω-cm)	未硬化	12	15	14	12	4.3
	硬化	17	17	17	11	4.1
電圧保持率 (%)	未硬化	60Hz	88	94	92	88
		2Hz	88	90	90	54
	硬化	60Hz	98	98	96	93
		2Hz	98	98	96	95

[0040]

[Effect of the Invention] Since it consists of an above-mentioned configuration, it does not soften under high-humidity/temperature, the photo-setting resin constituent of this invention has strong adhesive strength, its moisture vapor transmission is small, and further, when it uses as liquid crystal inlet encapsulant, it does not have generating of the void in a liquid crystal inlet, and does not have the contamination to liquid crystal, either.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-154251

(P2000-154251A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000. 6. 6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 75/04		C 0 8 G 75/04	
G 0 2 F 1/1339	5 0 5	G 0 2 F 1/1339	5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-129983

(22) 出願日 平成11年5月11日 (1999. 5. 11)

(31) 優先権主張番号 特願平10-261698

(32) 優先日 平成10年9月16日 (1998. 9. 16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 堀 信一

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水フライン

ケミカル株式会社内

(72) 発明者 幸谷 正己

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水フライン

ケミカル株式会社内

(72) 発明者 落合 富士子

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水フライン

ケミカル株式会社内

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物、液晶注入口封止剤及び液晶表示セル

(57) 【要約】

【課題】 高温高湿下でも軟化せず、接着力が強く、透湿度が小さく、更に、液晶注入口封止剤として用いた際に、液晶注入口でのボイドの発生がなく、液晶への汚染がない光硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 1分子中に2個以上のチオール基を有する1, 4-ジチアン環含有ポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とからなる光硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エステル結合を含まないポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とからなることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 エステル結合を含まないポリチオール化合物は、ポリエン付加ポリチオール化合物であることを特徴とする請求項1記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 ポリエン付加ポリチオール化合物は、環状スルフィド化合物とトリアリルイソシアヌレート又はトリアリルシアヌレートとの化合物であることを特徴とする請求項2記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 エステル結合を含まず、炭素数2以上のメルカプトアルキル基を置換基として有するメルカプトメチル基含有ポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とからなることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 ポリチオール化合物は、環状スルフィド化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 ポリチオール化合物は、1分子中に2個以上のチオール基を有する1, 4-ジチアン環含有ポリチオール化合物であることを特徴とする請求項5記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の光硬化性樹脂組成物からなることを特徴とする液晶注入口封止剤。

【請求項8】 液晶が注入されたセルの液晶注入口が、請求項7記載の液晶注入口封止剤により封止されてなることを特徴とする液晶表示セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光硬化性樹脂組成物、該光硬化性樹脂組成物からなる液晶注入口封止剤、及び、該液晶注入口封止剤が用いられた液晶表示セルに関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示セルは、2枚の電極付き透明基板を、所定の間隔をおいて対向させ、その周囲を適当なシール体で封着してセルを形成し、その一部に設けられた液晶注入口からセル内に液晶を注入し、この液晶注入口を液晶注入口封止剤を用いて封止することにより製造される。

【0003】従来、液晶注入口封止剤としては、1液型又は2液型の硬化性エポキシ樹脂液や光硬化型のアクリル系樹脂液が広く用いられてきた。しかし、1液型の硬化性エポキシ樹脂液は高温で長時間の加熱を要するため生産性に劣り、2液型の硬化性エポキシ樹脂液は、主剤と硬化剤とを混合するのに手間がかかり、しかも混合後

一定時間内に使用しなければならず、特に作業性に劣るものであった。また、光硬化型のアクリル系樹脂液は、作業性や生産性には優れるものの、液晶との相互作用が強く、液晶を汚染して色むらを生じ、しかも表面の硬化性が悪く硬化表面に粘着性が残り、埃や汚れを付着し易いものであった。

【0004】このような問題点を解決するために、液晶注入口封止剤としてポリチオールを含有する光硬化性樹脂組成物が提案されており、例えば、特開平6-148656号公報、特開平6-306172号公報等には、ポリチオール化合物とポリエン化合物と光重合開始剤とからなる液晶注入口封止剤が開示されている。しかし、これらのものも、高温高湿下でエステル結合部分が分解して樹脂が軟化する、接着力が弱い、樹脂の透湿度が大きく、水分を内部に侵入させる、液晶注入口にボイドを発生させる、液晶の種類によっては液晶を汚染することがあるという問題点があり、十分に満足のいくものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、高温高湿下でも軟化せず、接着力が強く、透湿度が小さく、更に、液晶注入口封止剤として用いた際に、液晶注入口でのボイドの発生がなく、液晶への汚染がない光硬化性樹脂組成物、これを用いた液晶注入口封止剤及び液晶表示セルを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、エステル結合を含まないポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とからなることを特徴とする光硬化性樹脂組成物である。以下に、本発明を詳述する。

【0007】本発明の光硬化性樹脂組成物は、エステル結合を含まないポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とからなる。

【0008】上記エステル結合を含まないポリチオール化合物としては、例えば、エタンジチオール、プロパンジチオール、ヘキサメチレンジチオール、デカメチレンジチオール、トリレン-2, 4-ジチオール等の脂肪族ポリチオール；キシレンジチオール等の芳香族ポリチオール；ジグリコールジメルカプタン、トリグリコールジメルカプタン、テトラグリコールジメルカプタン、チオジグリコールジメルカプタン、チオトリグリコールジメルカプタン、チオテトラグリコールジメルカプタン、1, 4-ジチアン環含有ポリチオール化合物等の環状スルフィド化合物等が挙げられる。

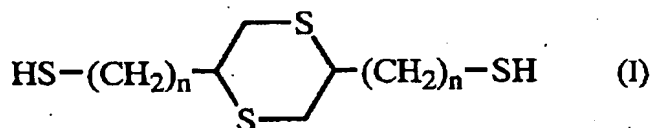
【0009】また、上記エステル結合を含まないポリチオール化合物のチオール基が、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物の二重結合部分に結合したポリエン付加ポリチオール化合物等も上記

エステル結合を含まないポリチオール化合物として挙げられる。即ち、本明細書において、上記エステル結合を含まないポリチオール化合物とは、ポリチオール化合物が他の化合物と反応することにより、チオール基を有さなくなったものであってもよい。上記1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物としては、後述する1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合

を有するポリエン化合物と同様のもの等が挙げられる。

【0010】上記環状スルフィド化合物のなかでは、1, 4-ジチアン環含有ポリチオール化合物がより好ましい。上記1, 4-ジチアン環含有ポリチオール化合物としては、例えば、下記一般式(1)；

【0011】
【化1】



【0012】(式中、nは、1～5の整数を表す。)で表される化合物等が挙げられる。上記一般式(1)で表されるポリチオール化合物の具体例としては、例えば、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトエチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトプロピル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトブチル-1, 4-ジチアン等が挙げられる。

【0013】上記ポリエン付加ポリチオール化合物としては、例えば、環状スルフィド化合物又は1, 4-ジチアン環含有ポリチオール化合物と、トリアリルイソシアヌレート又はトリアリルシアヌレートとの化合物が好ましい。このようなポリエン付加ポリチオール化合物を用いることにより、液晶汚染をより少なくすることができる。

【0014】本発明において用いられるポリエン化合物は、2個以上の炭素-炭素二重結合を有する多官能性のものであれば特に限定されず、例えば、アリルアルコール誘導体、(メタ)アクリル酸と多価アルコールとのエステル類、ウレタンアクリレート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0015】上記アリルアルコール誘導体としては特に限定されず、例えば、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルマレエート、ジアリルアジペート、ジアリルフタレート、トリアリルトリメテート、テトラアリルピロメリテート、グリセリンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトール、ジアリルエーテル等が挙げられる。

【0016】上記(メタ)アクリル酸と多価アルコールとのエステル類に用いられる多価アルコールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられる。上記ポリエン化合物のなかでは、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートが好ましい。

【0017】本発明の光硬化性樹脂組成物において、上記ポリチオール化合物と上記1分子中に2個以上の炭素

-炭素二重結合を有するポリエン化合物との配合比は特に限定されないが、ポリチオール化合物のチオール基と1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物の炭素-炭素二重結合とのモル比が5:1～1:5となるように配合するのが好ましい。より好ましいモル比は1:1付近である。

【0018】本発明において用いられる重合開始剤としては特に限定されず、例えば、ベンゾフェノン、p-アミノベンゾフェノン、p, p'-ジメチルアミノベンゾフェノン、オルソベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン系光重合開始剤、アセトフェノン、ベンズアルデヒド、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパン]等のアセトフェノン系光重合開始剤、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル系光重合開始剤、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物、ジアゾアミノベンゼン等のジアゾ系化合物、4, 4'-ジアジドスチルベン-p-フェニレンビスアジド、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、アシルホスフィンオキサイド、ベンジル、カンファーキノン、アントラキノン、ミヒラーケトン等が挙げられる。

【0019】本発明の光硬化性樹脂組成物において、上記光重合開始剤の配合量は、ポリチオール化合物と1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物との合計量100重量部に対して、0.0001～10重量部の範囲が好ましく、0.05～5重量部がより好ましい。上記発明を、以下においては、本発明1という。

【0020】本発明2は、エステル結合を含まず、炭素数2以上のメルカプトアルキル基を置換基として有するメルカプトメチル基含有ポリチオール化合物(以下、メルカプトメチル基含有ポリチオール化合物という)と、

1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とからなることを特徴とする光硬化性樹脂組成物である。

【0021】上記メルカプトメチル基含有ポリチオール化合物としては、例えば、2, 5-ビス(ジメルカプトエチルチオメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(ジメルカプトプロピルチオメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(ジメルカプトブチルチオメチル)-1, 4-ジチアン等が挙げられる。

【0022】上記メルカプトメチル基含有ポリチオール化合物と上記1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物との配合比は特に限定されないが、メルカプトメチル基含有ポリチオール化合物のチオール基と1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物の炭素-炭素二重結合とのモル比が5:1~1:5となるように配合するのが好ましい。より好ましいモル比は1:1付近である。上記メルカプトメチル基含有ポリチオール化合物を用いることにより、液晶汚染をより少なくすることができる。

【0023】上記光重合開始剤の配合量は、メルカプトメチル基含有ポリチオール化合物と1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物との合計量100重量部に対して、0.0001~10重量部の範囲が好ましく、0.05~5重量部がより好ましい。

【0024】上記本発明1、及び、本発明2の光硬化性樹脂組成物(以下、単に光硬化性樹脂組成物という)には、エステル結合を含まないポリチオール化合物若しくはメルカプトメチル基含有ポリチオール化合物、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物及び光重合開始剤以外に、必要に応じて、有機ケイ素化合物等の接着性改良剤、酸化防止剤、重合禁止剤、充填剤、着色剤、チキソトロピー剤、硬化促進剤、可塑剤、界面活性剤等の通常用いられる各種の配合剤を配合してもよい。

【0025】上記の配合からなる光硬化性樹脂組成物は、高温高湿下でも軟化せず、接着力が強く、透湿度が小さいことから、液晶注入口封止剤として好適に用いられる。上記光硬化性樹脂組成物を液晶注入口封止剤として使用するには、まず、ITO薄膜等の透明電極付きの2枚の透明板を、適当なスペーサを介して間隔をおいて対向させ、その周囲を液晶の注入口を残して適当なシール体でシールしてセルを形成する。

【0026】上記シール体としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられる。次に、液晶注入口からセル内に液晶を注入した後、液晶注入口を液晶注入口封止剤で塞ぎ、これに活性光線を照射して封止剤を硬化させる。以上の方法を用いることにより液晶注入口を封止することができる。

【0027】上記液晶としては特に限定されず、通常、液晶として用いられているものを用いることができ、例

えば、ネマチック液晶、コレステリック液晶、スメチック液晶等が挙げられる。

【0028】上記活性光線としては、例えば、超高圧の水銀灯、高圧の水銀灯、低圧の水銀灯、メタルハライドランプ等を光源とする紫外線などが挙げられる。上記液晶注入口封止剤もまた本発明の1つである。

【0029】上記活性光線の照射により、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いた液晶注入口封止剤は、従来のポリエン・ポリチオール系光硬化性樹脂組成物と同様に、数秒から数分の短時間で硬化し、液晶注入口を封止することができ、上記の工程を経て液晶表示セルが作製される。上記液晶表示セルもまた本発明の1つである。

【0030】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0031】実施例1

トリアリルイソシアヌレート44重量部と2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン56重量部とを混合加熱し、18000cpsまで増粘した。その後、これにベンゾインイソプロピルエーテル2.3重量部を配合して光硬化性樹脂組成物を得た。得られた光硬化性樹脂組成物の物性を評価し、結果を表1に示した。

【0032】評価方法

(1) 硬度(D)

85℃、相対湿度85%の雰囲気中に放置した後の硬度を、一定時間毎に測定した。

(2) 接着力(kg/cm²)

まず、20×60×8mmのガラス板に得られた光硬化性樹脂組成物を約1mg塗布し、もう一方のガラス板を十字に重ねた後、3000mj/cm²の強度の紫外線を照射して貼り合わせた。これを平面引っ張り試験(引っ張り速度:5mm/分)にかけ、その接着強度を測定した。

【0033】(3) 透湿度(gr/m²)

得られた光硬化性樹脂組成物を、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに塗布した後、紫外線を照射して硬化させ、1mmの厚さのフィルムを作製した。作製したフィルムを用い、JIS Z 0208の方法に準じて透湿度を測定した。

(4) 液晶比抵抗(Ω-cm)

液晶2gr(チッソ社製 JC-5004LA)と得られた光硬化性樹脂組成物0.25grとをサンプル管にとり、100℃で2時間加熱した後、液晶の比抵抗を極超絶縁計で測定した。

【0034】(5) 電圧保持率

配向膜(日本合成ゴム社製 AL-3046)を塗布した50×50mmのガラス板2枚を貼り合わせてセルを作製し、この中に液晶(チッソ社製 JC-5004LA)を入れ、得られた光硬化性樹脂組成物で注入口を封

止した後、このセルを下記の条件で電圧保持率を測定した。

印加電圧：±5V

周波数：60Hz、2Hz

フレーム周波数：16.7ms、500ms

パルス幅：0.835ms、25ms

(6) ヒケ（ボイド）

得られた光硬化性樹脂組成物で、実際に液晶セルの注入口を封止した後、その封口部を偏光板に挟み、顕微鏡でボイドの発生状態を観察した。ボイドの発生割合を%で示した。

【0035】実施例2

トリアリルイソシアヌレート10重量部、2，5-ジメルカプトメチル-1，4-ジチアン100重量部を混合加熱して二重結合が無くなるまで反応させた後、過剰のチオールモノマーを蒸留によって除去することによりポリチオールのオリゴマーを得た。更に、得られたポリチオールのオリゴマー77重量部とトリアリルイソシアヌレート23重量部とベンゾインイソプロピルエーテル2.3重量部とを配合して光硬化性樹脂組成物を得た。得られた光硬化性樹脂組成物の物性を実施例1と同様の方法により評価した。結果を表1に示した。

【0036】実施例3

トリアリルイソシアヌレート3.3重量部と2，5-ジメルカプトメチル-1，4-ジチアンのメルカプトエチル基置換体である2，5-ビス（ジメルカプトエチルチオメチル）-1，4-ジチアン67重量部とを混合加熱し、18000cpsまで増粘した。その後、これにベンゾインイソプロピルエーテル2.3重量部を配合して光硬化性樹脂組成物を得た。得られた光硬化性樹脂組成物の物性を実施例1と同様の方法により評価した。結果を表1に示した。

【0037】比較例1

2，5-ジメルカプトメチル-1，4-ジチアンに代えて、トリメチロールプロパントリス-β-メルカプトプロピオネート70重量部を用いた以外は実施例1と同様にして光硬化性樹脂組成物を得た。得られた光硬化性樹脂組成物の物性を実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示した。

【0038】比較例2

配合原料を精製し、更に、ウレタン化合物を配合した以外は比較例1と同様にして光硬化性樹脂組成物を得た。得られた光硬化性樹脂組成物の物性を比較例1と同様に評価し、結果を表1に示した。

【0039】

【表1】

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
硬度(D)	初期	83	78	40	37	80
	312時間後	77	79	42	0	51
	758時間後	78	81	40	—	25
	1000時間後	81	80	38	—	0
接着力	ガラス×ガラス (kg/cm ²)	98	94	78	26	76
透湿度	(gr/m ² ・24時間)	6.3	7.0	28	56	45
ヒケ(ボイド)	(%)	0	0	15	100	20
液晶比抵抗 (×10 ¹⁰ Ω-cm)	未硬化	12	15	14	12	4.3
	硬化	17	17	17	11	4.1
電圧保持率 (%)	未硬化	60Hz	88	94	92	88
		2Hz	88	90	90	54
	硬化	60Hz	98	98	96	93
		2Hz	98	98	96	95

【0040】

【発明の効果】本発明の光硬化性樹脂組成物は、上述の構成からなるので、高温高湿下でも軟化せず、接着力が

強く、透湿度が小さく、更に、液晶注入口封止剤として用いた際に、液晶注入口でのボイドの発生がなく、液晶への汚染もない。